

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

有机小分子太阳能电池 材料与器件

陈永胜 万相见 等 编著



科学出版社

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光子科学与技术前沿丛书

有机小分子太阳能电池材料与器件

陈永胜 万相见 等 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

有机太阳能电池具有成本低、可大面积印刷和柔性等优点,是近年来新能源研究领域最热门的研究方向之一。活性层材料是有机太阳能电池研究的基础和关键。本书从寡聚物及小分子活性层材料出发,介绍可溶液处理的寡聚物及小分子太阳能电池领域的最新进展,从专业角度、以通俗易懂的语言,全面系统地对寡聚物及小分子太阳能电池的重要和最新成果进行归纳和总结。内容包括:可溶液处理寡聚物及小分子给体材料和受体材料,器件构筑与优化,电荷输运,光动力学研究和器件的稳定性等。

本书不仅可以作为新材料和新能源等相关领域研究人员的专业参考书,也可以作为相关领域本科生、研究生的入门教程,同时也适合对有机太阳能电池领域感兴趣的非专业人士阅读。

图书在版编目(CIP)数据

有机小分子太阳能电池材料与器件 / 陈永胜等编著. —北京:科学出版社, 2017

(光电子科学与技术前沿丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-054535-0

I. 有… II. 陈… III. 太阳能电池—研究 IV. TM914.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第228942号

责任编辑:张淑晓 高 微 / 责任校对:何艳萍

责任印制:张 伟 / 封面设计:铭轩堂工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年10月第 一 版 开本:720×1000 B5

2018年1月第二次印刷 印张:15

字数:300 000

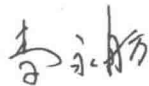
定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序 言

有机太阳能电池近 10 年来，特别是最近两年，获得了突飞猛进的发展，单节器件效率已经突破 12%，正处在从实验室研究到产业化应用的黎明阶段。高效活性层材料的设计合成与光伏器件构筑优化是获得高效率的关键，其中活性层材料更是基础和前提，也是未来产业化应用需要考虑的首要问题。目前有机太阳能电池的活性层材料，无论是给体材料还是受体材料，均可分为聚合物材料和小分子材料。近年来，以具有确定化学结构及分子量的寡聚物及小分子作为活性层材料的太阳能电池引起了研究人员的广泛关注，因为这类材料具有分子量确定、合成和分离提纯相对简单等优点。目前，寡聚物及小分子材料作为给体材料已取得了与聚合物材料相当的光电转换效率。值得一提的是，小分子受体材料已成为目前非富勒烯受体研究的主流，引起广泛关注。

这部著作的编著者多年来一直从事寡聚物及小分子有机太阳能电池的研究，在该领域具有深厚的工作积累和研究体会。该书是编著者基于自己的研究成果，结合最新研究进展总结撰写而成。编著者深入浅出地介绍了寡聚物及小分子太阳能电池研究的现状和发展趋势，包括活性层给体材料、受体材料、相关光伏器件构筑与优化、电荷输运和动力学研究及稳定性等。该书内容充实，语言通俗易懂。不仅对于专业人士，而且对非专业人士而言都具有较强的可读性，可以作为太阳能电池及相关领域研究工作者的参考书，亦可作为高等院校本科生或者研究生的参考教材。相信该书可以对有机太阳能电池的发展起到很好的促进作用。



2017 年 6 月

前 言

能源问题是现今社会发展面临的首要问题。由于化石能源的有限性及其带来的环境污染等一系列问题,开发绿色可再生新能源技术一直是世界各国科学家研究的重点。在太阳能电池技术领域,有机太阳能电池以其成本低、柔性、可大面积印刷制备等优点受到人们越来越多的关注,成为近年来新能源研究领域的一大热点。活性材料是有机太阳能电池研究的关键及基础。早期的有机太阳能电池的研究主要集中在聚合物给体材料的设计合成。随着有机太阳能电池的飞速发展,具有确定化学结构的可溶液处理寡聚物及小分子材料开始引起人们的强烈关注,基于可溶液处理的寡聚物及小分子有机太阳能电池迅速成为有机太阳能电池研究热点之一,并已经展现出巨大的发展潜力。

本书作者近年来在寡聚物及小分子太阳能电池材料和器件等方面做了大量的研究工作,发展了系列高效率寡聚物及小分子太阳能电池材料。本书是在作者系列研究成果和深入的研究经验体会基础上,结合该领域研究进展情况,整理编写而成。本书全面系统地介绍了可溶液处理的寡聚物及小分子有机太阳能电池重要成果和最新进展。全书共分8章,第1章对有机太阳能电池特别是寡聚物及小分子太阳能电池进行了总体介绍,由万相见撰写;第2章和第3章对可溶液处理小分子给体材料和小分子受体材料进行系统总结,分别由阚斌和倪旺撰写;第4章介绍了有机小分子太阳能电池器件的构筑与优化,包括活性层形貌的调控及表征、器件结构的构筑和新型界面层材料的发展等,由张倩和李淼淼撰写;第5章介绍了有机小分子太阳能电池的电荷输运,由复旦大学梁子骐和彭佳君撰写;第6章介绍了有机太阳能电池光动力学研究,由龙官奎撰写;第7章介绍了有机太阳能电池特别是小分子光伏器件的稳定性,由万相见撰写;第8章展望了寡聚物及小分子有机太阳能电池的发展,由陈永胜撰写。全书由陈永胜和万相见统筹、修改和审核。在本书撰写过程中,作者课题组张洪涛老师、冯焕然、王云闯、孙延娜、柯鑫、王艳波等同学在素材整理、图表及文字校对等方面做出了贡献。

有机太阳能电池材料和器件的发展十分迅猛,新材料和新成果层出不穷,光

电转换效率不断提高，因此在撰写过程中，作者虽已尽力，限于水平和时间，难免会有遗漏之处，真切希望各位专家和读者提出宝贵意见，不足之处敬请谅解。

编著者

2017年4月

目 录

序言

前言

第 1 章 有机小分子太阳能电池简介	1
1.1 有机小分子太阳能电池的发展历程	2
1.2 有机太阳能电池的光电转换原理	6
1.2.1 光电转换的基本过程	6
1.2.2 $J-V$ 特性及性能参数	7
1.3 本章小结	9
参考文献	9
第 2 章 可溶液处理小分子给体材料	12
2.1 A-D-A 结构的小分子给体材料	12
2.1.1 寡聚噻吩类 A-D-A 小分子给体材料	13
2.1.2 基于苯并二噻吩的 A-D-A 小分子给体材料	23
2.1.3 基于二噻吩并噻咯 (DTS) 的 A-D-A 小分子给体材料	37
2.1.4 二噻吩并吡咯及其类似单元	39
2.1.5 基于卟啉单元的 A-D-A 小分子给体材料	42
2.1.6 其他代表性 A-D-A 小分子给体材料	46
2.2 D_1 -A- D_2 -A- D_1 结构的小分子给体材料	48
2.2.1 基于二噻吩并噻咯的 D_1 -A- D_2 -A- D_1 小分子给体材料	48
2.2.2 基于 IDT/IDTT 的 D_1 -A- D_2 -A- D_1 小分子给体材料	53
2.2.3 基于 BDT 的 D_1 -A- D_2 -A- D_1 小分子给体材料	60
2.3 其他代表性小分子给体材料	64
2.4 本章小结	68
参考文献	69
第 3 章 小分子受体材料	77
3.1 基于富勒烯的小分子受体材料	77
3.2 基于茈二酰亚胺的小分子光伏受体材料	78
3.3 基于二噻吩吡咯并吡咯二酮的小分子光伏受体材料	87
3.4 基于罗丹宁端基的小分子受体材料	91

3.5 基于茚满二酮端基的小分子受体材料	94
3.6 本章小结	104
参考文献	105
第4章 有机小分子太阳能电池器件的构筑与优化	109
4.1 器件结构的优化	109
4.1.1 正向结构器件	109
4.1.2 反转结构器件	110
4.1.3 叠层器件	116
4.2 活性层形貌的调控	124
4.2.1 活性层形貌的理想特征	124
4.2.2 活性层形貌的表征方法	124
4.2.3 活性层形貌的调控方法	127
4.3 界面修饰	142
4.4 其他优化方法	147
4.5 本章小结	153
参考文献	153
第5章 有机小分子太阳能电池中电荷输运研究方法简介	158
5.1 电荷输运研究手段的介绍	158
5.1.1 线性增压载流子瞬态法	160
5.1.2 时间飞行法	161
5.1.3 有机场效应晶体管法	161
5.2 经典有机小分子太阳能电池中的电荷输运研究	162
5.3 高效有机小分子太阳能电池中分子结构对电荷输运的影响机制	169
5.4 本章小结	172
参考文献	173
第6章 光动力学研究——激子产生、解离和电荷传输	175
6.1 有机太阳能电池中的激发态过程概述	176
6.2 有机太阳能电池中的复合过程	178
6.3 有机太阳能电池中的激发态动力学过程	179
6.3.1 fs~ns 动力学过程	179
6.3.2 ns~ μ s 动力学过程	188
6.4 活性层形貌、激发态动力学与器件性能之间的关系	196
6.5 本章小结	201
参考文献	201

第 7 章 有机太阳能电池的稳定性	204
7.1 有机太阳能电池稳定性研究方法	204
7.2 影响有机太阳能电池稳定性因素	207
7.2.1 影响器件稳定性的内部因素	208
7.2.2 影响器件稳定性的外部因素	209
7.3 提高有机太阳能电池稳定性的方法	211
7.3.1 反向器件结构	211
7.3.2 电池封装	212
7.3.3 活性材料优化选择与形貌控制	212
7.4 有机小分子太阳能电池寿命研究	213
7.5 本章小结	219
参考文献	219
第 8 章 展望	222
8.1 新型活性层材料的设计与优化——进一步提高光电转换效率的 基础	222
8.2 光伏器件的制备优化——进一步提高光电转换效率的手段	224
8.3 从实验室走向实际应用——有机太阳能电池的大面积制备	226
参考文献	228

第1章 有机小分子太阳能电池简介

随着化石能源的不断消耗,人类社会面临日益严峻的能源危机以及由此产生的环境压力,发展绿色可再生能源技术迫在眉睫。太阳能作为一种绿色的可再生能源,取之不尽用之不竭。如果能把照射到地球上太阳光的约0.3%转变成电能或其他可以使用的能源方式,即可满足整个地球上人类的全部需求。因此,太阳能的利用引起了全世界的关注,其中太阳能电池(又称光伏电池)技术,即把太阳光能转换成电能,是利用太阳能的最引人注目的技术之一。传统的基于硅等无机半导体材料太阳能电池虽然已商品化,但因其生产工艺复杂、成本过高,加之无机材料不可降解以及不易柔性加工等缺陷,其应用受到了很大限制。近年来,有机太阳能电池以其成本低、加工性能好、材料结构多样且可控、质轻、柔性以及可以大面积低成本印刷制备等优点受到了人们的广泛关注^[1-4]。有机光伏(organic photovoltaics, OPV)电池的研究在近十几年中获得了迅猛发展。其中,单层异质结器件光电转换率已达12%以上^[5,6]。不过,要实现真正的商品化应用,有机太阳能电池还需要在材料(包括活性层材料、界面层材料和电极材料等)、器件工艺、器件寿命等各个方面进行更深入的研究与探索^[7,8]。其中,活性层材料是有机太阳能电池研究的关键及基础。对有机太阳能电池的研究是从有机小分子材料作为活性层开始的,但是自从溶液共混的本体异质结器件结构发明以后,基于有机聚合物电子给体和富勒烯衍生物电子受体的有机太阳能电池研究取得了重要进展,成为有机太阳能电池发展的主要研究方向。因此,传统意义上,活性层以聚合物作为给体材料、富勒烯衍生物作为受体材料的有机太阳能电池被称为聚合物太阳能电池(polymer based solar cell)。与聚合物相对应的给体材料包括寡聚物和小分子。目前研究较多的和最具有前途的非聚合物给体材料,多数为寡聚型小分子(oligomer-like small molecule)。但是为对照和使用方便,以上述寡聚型小分子和其他小分子作为给体材料,或者以富勒烯或非富勒烯材料作为受体材料的有机太阳能电池在本领域中被通称为小分子太阳能电池(small molecule based solar cell)。需要指出的是,凡是以聚合物或小分子有机材料作为活性材料的太阳能电池,都统称有机太阳能电池。

多年来,聚合物太阳能电池一直是有机太阳能电池研究的重点和热点。聚合物给体材料的设计合成,以及基于聚合物器件的形貌、机理等的研究取得的一系列重要的研究进展,也推动了整个太阳能电池领域的研究和发展。相对于聚合物

材料,小分子有机活性层材料虽然在有机太阳能电池研究之初就已经开始使用,但其发展明显落后于聚合物。小分子给体材料,特别是基于溶液处理的寡聚型小分子给体材料近年来取得了较大的进步。基于可溶液处理寡聚型小分子给体和富勒烯衍生物受体的光伏器件效率已经达到与聚合物器件相当的光电转换效率。另外,最近几年研究发现,基于小分子包括寡聚物型小分子材料的非富勒烯受体,明显优于富勒烯受体材料,更是在近期获得了一系列突破,取得了超过富勒烯受体器件的光电转换效率,掀起了有机太阳能电池研究领域又一个研究热潮^[9-11]。相比于传统的聚合物,小分子包括寡聚物型小分子材料具有如下优点:

(1) 具有确定的结构和分子量,很少出现合成批次不同、性能有差异的问题,这点是和聚合物材料的最大不同之一。

(2) 设计合成简单,分子的多样化设计和调控相对空间更大。

(3) 能级及带隙易于进行有效调控。

(4) 载流子迁移率相对较高。

虽然具有上述优点,小分子有机太阳能电池的研究直到近5年才引起人们的广泛重视。其中最大的一个原因是,常规小分子一般成膜性不好,难以溶液处理,若通过蒸发镀膜方式制备器件,成本会显著提高,不符合有机太阳能电池低成本大面积印刷制备的发展方向。但是,近些年以寡聚物型小分子为基础的有机太阳能电池,特别是结合传统小分子和高分子的优点,通过分子设计,利用增加共轭长度获得良好的光吸收和引入烷基链增加溶解度等方法已解决了这类材料面临的传统吸光的成膜性差的问题,并获得了良好的光电转换性能,其器件的效率已经完全与聚合物有机光伏器件相当,显现出了巨大的发展潜力。

本章将介绍有机小分子包括寡聚物型小分子太阳能电池的发展历程、光电转换原理、基本性能参数,并对本书其余章节做概述。

1.1 有机小分子太阳能电池的发展历程

有机小分子太阳能电池的研究,同时也是整个有机太阳能电池的研究,可追溯到1959年,其结构为单晶蒽夹在两个电极之间,器件的开路电压为0.2 V,但激子解离效率太低,导致器件的光电转换效率极低^[12]。有机太阳能领域最重要的里程碑式发展是原美国柯达公司的邓青云(C. W. Tang)博士于1986年报道的双层结构染料光伏器件^[13]。器件以酞菁衍生物作为p型半导体,四羧基芘衍生物作为n型半导体,以此两种材料形成双层异质结结构,能量转换效率约为1%。该研究首次有机光伏器件中引入电子给体/电子受体有机双层异质结,使激子的解离效率大幅提高,进而提高了器件的转换效率,其器件结构如图1.1(a)所示。但是双层

异质结结构电池的效率一直被有机材料较短的激子扩散长度（一般是5~10 nm）所限制。由于激子解离过程是在给受体界面发生，只有扩散距离小于激子扩散长度的激子才能有效到达界面区域，生成自由的电荷载流子，因此短的激子扩散长度限制了活性层的厚度，从而也限制了电池吸收的光子数目和产生的电流。

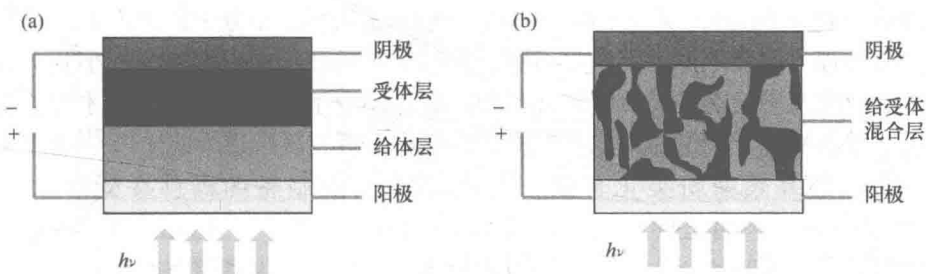


图 1.1 基于给体-受体异质结的典型 OPV 器件结构：(a) 结构双层；(b) 本体异质结结构

1992年，A. J. Heeger^[14]及K. Yoshino^[15]两课题组各自独立地报道了共轭聚合物作为电子给体和C₆₀作为电子受体体系中的超快电荷转移现象，且该过程的速率远远大于其逆向过程。为了解决激子扩散距离较短的问题，1995年，G. Yu和A. J. Heeger等^[16]首次提出了有机本体异质结（bulk-heterojunction, BHJ）的概念。他们将给体材料聚合物MEH-PPV和受体材料富勒烯衍生物（PC₆₁BM）两种材料溶液混合制备成具有本体异质结特征的活性层 [图1.1 (b)]。活性层内部形成了纳米尺度的给受体互穿网络结构，有效地增大了给体和受体之间的界面面积和减少了激子达到界面层进行电荷分离必需的扩散距离。因此，即使在吸光层较厚的条件下，光生激子也能有效地扩散到给受体界面发生分离，从而保证了在整个共混薄膜内部激子的有效解离。在单色光（波长为430 nm，20 mW·cm⁻²）照射下，该本体异质结器件的能量转换效率达到2.9%。

自从基于聚合物的有机BHJ太阳能电池的设计被提出后，该设计也被用于基于小分子的有机太阳能电池研究。但是无论是双层器件结构还是上述本体异质结结构，早期有机小分子太阳能电池器件大部分是通过真空蒸镀的方式获得，效率和同时期的溶液处理的聚合物太阳能电池有不少差距^[9]。近年来，真空蒸镀方式制备的小分子电池取得了较大的进展，2012年，P. Bäuerle 等设计合成了系列基于寡聚噻吩主链的小分子，真空蒸镀的BHJ器件效率达到6.9%^[17]；2014年，K. Cnops等报道了效率为8.4%的真空蒸镀的小分子器件^[18]；2016年，德国Heliatek公司报道了效率超过13%的基于真空蒸镀的小分子多层器件^[19]。

然而蒸镀方式制备器件成本高，工艺复杂，溶液处理方法工艺相对简单，成本低，并可进一步发展大面积印刷工艺制备有机太阳能电池，因此具有更大的发展前景。自BHJ器件结构提出以后，采用溶液处理方式制备的聚合物太阳能电池

研究取得了突飞猛进的发展。然而基于溶液处理的小分子太阳能电池研究虽然起步不晚,却发展缓慢,譬如2000年,K. Petritsch等将酞菁衍生物和茚二酰亚胺衍生物的氯仿溶液旋涂在透明导电的基底上,然后蒸镀上电极完成器件的制备^[20]。但是,该器件的性能与同时期的聚合物有机太阳能电池的性能相比非常差,在500 nm处的外量子效率(EQE)只有1%。早期的一些结果表明,小分子似乎不太适合作为可溶液处理太阳能电池的活性层材料,在接下来的几年中可溶液处理小分子太阳能电池研究几乎没有进展。直到2006年,有机小分子太阳能电池领域才有了新的进展,重新燃起了大家的希望。中国科学院化学研究所朱道本院士等^[21]合成了一系列X型的寡聚噻吩类化合物,与PC₆₁BM共混制备的器件在标准太阳光(100 mW·cm⁻²)的光照下获得了0.8%的能量转换效率。J. Roncali等^[22]制备了一系列基于寡聚噻吩类衍生物,其中以四面体硅为核的三维寡聚噻吩类共轭化合物与PC₆₁BM共混制备可溶液处理的BHJ器件,在79 mW·cm⁻²的光照下,能量转换效率为0.3%。设计星状分子是为了增加三维方向上的分子间相互作用,进而得到高的载流子迁移率。但是实际上这些器件性能都不理想,这是因为该类材料的带隙较大,只能吸收太阳光光谱中的紫外区域的光子,难以得到高的短路电流。为了调节相应的带隙,科学家使用了给体-受体(donor-acceptor, D-A)结构来调节带隙,从而获得具有较低带隙和良好太阳光吸收的给体材料。自此,有机小分子太阳能电池,特别是基于溶液处理的小分子太阳能电池的研究才引起了广泛关注。

经过对新型窄带隙给体材料的优化设计、活性层形貌的调控、器件结构和界面修饰等各方面深入的研究,有机小分子太阳能电池近年来获得了突飞猛进的发展。在小分子材料设计方面,具有代表性的体系之一是南开大学陈永胜教授团队的工作。他们基于结合高分子和传统小分子各自优点的策略,同时兼顾吸光和溶解度等方面的要求,设计合成了系列具有受体-给体-受体(acceptor-donor-acceptor, A-D-A)结构的寡聚小分子给体材料(图1.2),同时以PC₆₁BM或者PC₇₁BM为受体材料,通过溶液处理方法制备了BHJ器件,获得了优异的光伏性能,光电转换效率超过10%^[23]。目前基于上述策略设计合成的A-D-A结构的寡聚型小分子材料是小分子太阳能电池研究领域应用较多和最成功的材料体系。例如,最近国家纳米科学中心的魏志祥研究员报道了基于A-D-A结构的小分子给体材料,使用PC₇₁BM作为受体,获得了11.3%的单层器件效率^[24]。该领域的另一个代表性工作是加州大学圣塔芭芭拉分校G. C. Bazan和A. J. Heeger等的D-A-D分子结构的工作。他们设计合成了一系列以噻咯硅(DTS)单元为核的D1-A-D2-A-D1型的小分子给体材料,通过分子修饰和器件优化获得了9.02%的能量转换效率^[25]。

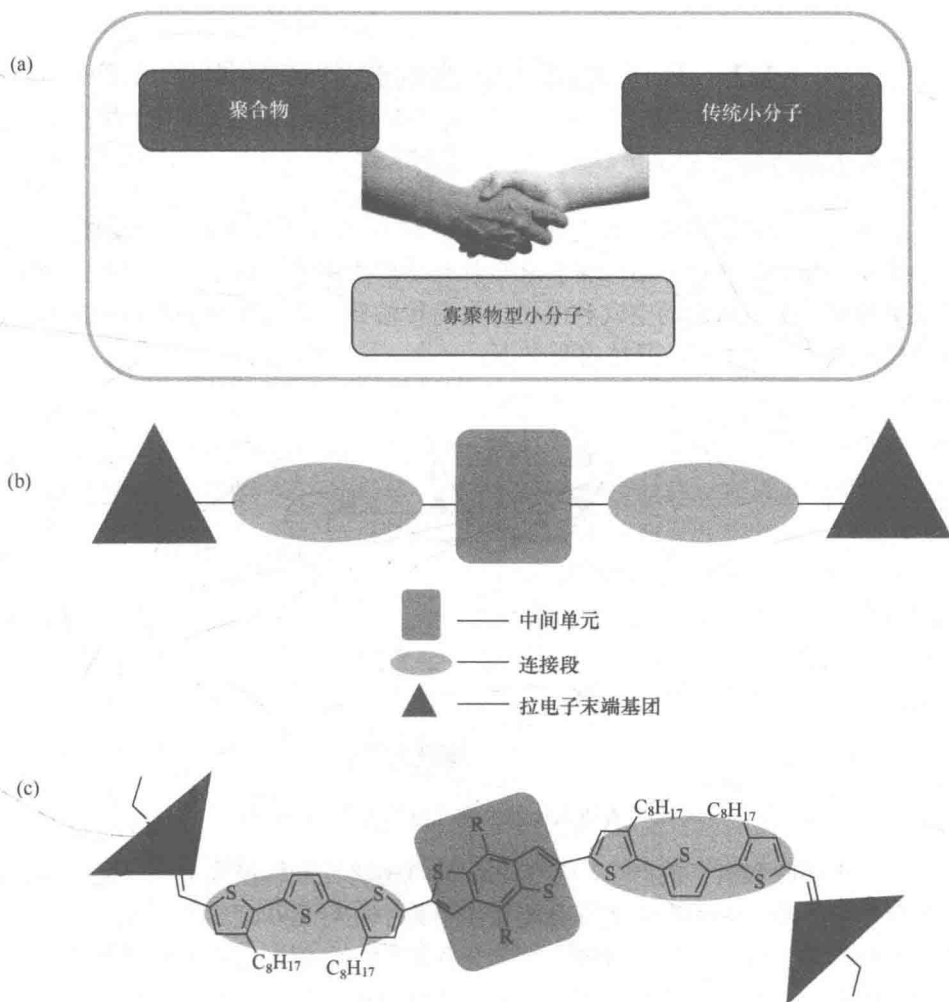


图 1.2 (a) 结合聚合物和小分子优点的寡聚物型小分子设计策略; (b) A-D-A 结构寡聚物型小分子材料结构示意图; (c) 基于 BDT 核的 A-D-A 寡聚物型小分子结构

另外,基于非富勒烯的小分子太阳能电池在近年来也获得了突飞猛进的发展。特别是近两年来,基于A-D-A结构的非富勒烯小分子受体材料的研究也取得了突破性的进展。例如,使用聚合物作为给体材料,获得了超过12%的能量转换效率^[11-13]。值得注意的是,全部采用小分子材料的小分子给体/非富勒烯小分子受体的研究才刚刚开始,目前已获得了9%以上的光电转换效率^[26,27]。鉴于小分子的特点与优点,上述基于非富勒烯的有机小分子太阳能电池将具有较大的发展潜力。

总之,目前有机小分子太阳能电池已达到或超过了聚合物太阳能电池的光电转换效率,并显现出巨大的发展前景。

1.2 有机太阳能电池的光电转换原理

1.2.1 光电转换的基本过程

经典有机太阳能电池一般由一个给体材料（p型半导体）和一个受体材料（n型半导体）作为活性层。给体材料在吸收光后产生激子，激子扩散到给受体界面后发生分离，形成自由的空穴和电子，电荷传输到电极后经电极收集即在整个回路形成电流^[9]（图1.3），具体过程如下：

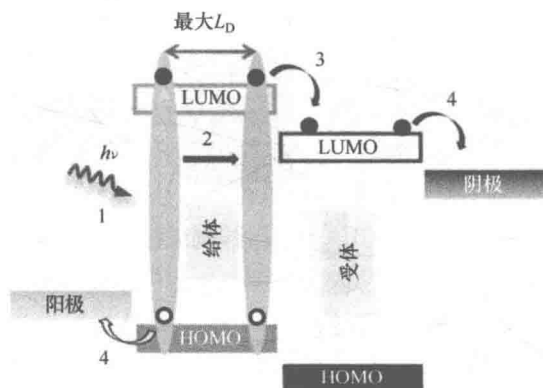


图 1.3 有机太阳能电池光电转换的基本过程

（1）光吸收和激子的产生。有机太阳能电池将光能转换成电能，光吸收是非常重要的第一步。太阳光的大部分能量主要集中在可见及近红外区域，有机太阳能电池材料的吸收光谱应尽可能在这部分区域并与太阳光的辐射光谱相匹配，材料对太阳光的高效率吸收是太阳能电池性能优良的前提。例如，当聚合物半导体的带隙是1.1 eV时，可以吸收77%的太阳光能量，而如果其带隙超过2 eV时，最多只能吸收30%的太阳光能量^[28]。与无机半导体材料不同，有机半导体材料的相对介电常数小（2~4），在光激发下，电子从最高占据分子轨道（highest occupied molecular orbital, HOMO）跃迁到最低未占分子轨道（lowest unoccupied molecular orbital, LUMO），不能直接生成自由的电子和空穴，而是产生由库仑力紧密束缚的空穴-电子对，即激子（exciton），其束缚能为0.3~1 eV，一般普遍认为需要给受体材料的LUMO能级差（ $LUMO_D - LUMO_A$ ）才能提供足够的驱动力使其分离^[29]。

（2）激子的扩散。一般认为，激子的扩散距离小于20 nm^[30]，距离给受体界面20 nm以外的光生激子难以传递到给受体界面处进行电荷分离，因此，对于利

用给受体共混形成的本体异质结的器件结构,增加给受体的接触面积是目前解决有机材料激子有效扩散距离小的有效方法。

(3) 激子在给受体界面的解离。激子扩散到给受体界面后,在内建电场的作用下发生电荷分离,给体上的激子将电荷转移到受体的LUMO能级上,而把空穴留在给体的HOMO能级上。实现该过程必须有足够的能量促使受束缚的激子发生解离,因此通常要求给体材料的LUMO能级比受体材料的LUMO能级高约 $0.3\text{ eV}^{[31]}$ 。另外,电荷分离的效率与给体的电离势、受体分子的电子亲和势以及电荷转移速率有关。

(4) 电荷的传输与收集。激子解离后形成的自由的空穴和电子,在内建电场的作用下分别通过连续的给体和受体相迁移至外接收集电极上。在载流子传输的过程中,如果某一相相区能级紊乱或者存在化学杂质,载流子就不能有效地传输到收集电极而被陷阱俘获;如果某一相相区不连续,给体材料或者受体材料的迁移率太低或者不平衡,导致器件内部空间电荷累积,电子和空穴也可能发生再复合,该过程称为双分子复合,从而导致器件的短路电流密度和填充因子减小。因此,通过使用混合溶剂、添加剂、热退火处理和溶剂退火处理等方法调控活性层形貌,使其形成具有一定结晶性独立但连续的空穴与电子传输通道,尽可能提高给体材料的空穴迁移率和受体材料的电子迁移率,并且使两者的迁移率大小匹配,可以有效地提高有机太阳能电池的能量转换效率 $^{[32]}$ 。

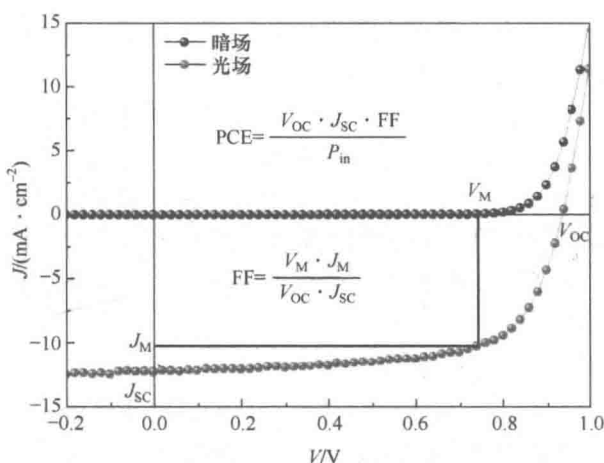
空穴和电子分别传输到外接阳极和阴极,然后被相应的电极收集,进入外电路,产生光电流。因此,电极与活性层之间的接触界面对器件的性能有很大的影响。在活性层和电极之间引入空穴传输层或者电子传输层使该界面处形成良好的欧姆接触,可以使电荷能够被有效地提取。因此,最近几年新型界面修饰材料的设计与制备也极大地促进了有机太阳能电池能量转换效率的提高 $^{[33]}$ 。

1.2.2 J - V 特性及性能参数

有机太阳能电池的器件性能可用电流密度-电压(J - V)曲线进行表达。图1.4为有机光伏器件在光场和暗场下的 J - V 曲线。

评价有机太阳能电池的性能参数主要是能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)。在特定的人射光强(P_{in})下,PCE取决于下列几个参数:开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})和填充因子(FF)。

开路电压:光照下外回路断路时的电压,即太阳能电池的最大输出电压。对于有机太阳能电池, V_{oc} 主要取决于给体的HOMO能级与受体的LUMO能级之间的差值。另外,有研究表明,双分子复合和给受体之间的电子耦合能力也会影响 $V_{\text{oc}}^{[34]}$ 。

图 1.4 光场和暗场下的 J - V 曲线

短路电流密度：短路电流是指光照下外回路短路时的电流，即太阳能电池的最大输出电流。单位面积的短路电流用 J_{sc} 来表示，即短路电流密度。 J_{sc} 微观上与活性层对光的吸收、激子的扩散和分离、电荷的传输和收集这几个过程都相关。 J_{sc} 可由外量子效率（external quantum efficiency, EQE）在太阳光谱上的积分得到 [式 (1.1)]。

$$J_{sc} = \frac{e}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{AM1.5G}(\lambda) \cdot EQE(\lambda) \cdot \lambda d\lambda \quad (1.1)$$

$$\eta_{EQE} = \eta_A \eta_{IQE} = \eta_A \eta_{ED} \eta_{CD} \eta_{CT} \eta_{CC} \quad (1.2)$$

EQE 反映的是入射光子数转变为电子数的比例，而内量子效率（internal quantum efficiency, IQE）反映的是活性层真正吸收的光子数转变为电子数的比例 [式 (1.2)]。通过 IQE 可以反映器件优化是否达到最佳。

填充因子：太阳能电池最大输出功率与 V_{oc} 和 J_{sc} 乘积的比值即为太阳能电池的填充因子 (FF)。对有机太阳能电池来说，填充因子代表电池对外所能提供最大输出功率的能力大小，是反映太阳能电池质量的重要光电参数。影响填充因子的因素很多而且也极为复杂。与填充因子有关的基本步骤包括电荷（电子和空穴）的传输和电极对电荷的收集等过程。另外，迁移率的平衡传输也会对填充因子产生重要影响。

能量转换效率：指最大输出功率 (P_{out}) 与入射光强度 (P_{in}) 的比值。优化提高器件的能量转换效率需要综合考虑 V_{oc} 、 J_{sc} 和填充因子等要素进行材料设计和器件工艺的改进。